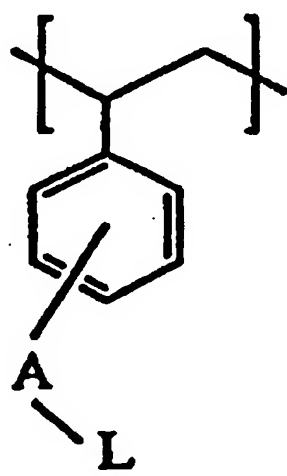




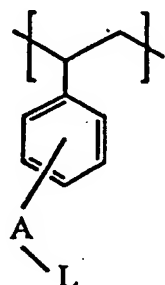
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08F 8/34, 212/14, 212/36, B01J 39/20, 45/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/04598</p> <p>(43) 国際公開日 1998年2月5日(05.02.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02623</p> <p>(22) 国際出願日 1997年7月29日(29.07.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/219476 1996年7月31日(31.07.96) JP 特願平8/219477 1996年7月31日(31.07.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 久保田裕久(KUBOTA, Hirohisa)[JP/JP] 矢野勝彦(YANO, Katsuhiko)[JP/JP] 渡辺純哉(WATANABE, Junya)[JP/JP] 〒227 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP) 城 昭典(JYO, Akinori)[JP/JP] 〒860 熊本県熊本市坪井二丁目5番25号 Kumamoto, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko) 〒102 東京都千代田区九段南二丁目4番4号 ハリファックス九段ビル4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CATION EXCHANGERS OR CHELATING AGENTS AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 カチオン交換体またはキレート形成体およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract Cation exchangers or chelating agents characterized by at least comprising structural units of general formula (I) and structural units derived from a cross-linking monomer having an unsaturated hydrocarbon group [wherein A is C₁-C₄ alkylene or C₁-C₃ alkoxymethylene; L is SO₃⁻X⁺ (wherein X⁺ is a counter ion coordinating to the SO₃⁻ group) or a chelate-forming functional group; and the benzene ring may be substituted with alkyl or halogenol]. The cation exchangers or chelating agents are excellent in heat resistance, scarcely causing exudation even when blended with resins by virtue of their high chemical stability, and are also satisfactory in reaction rate.</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div>		

(57) 要約

少なくとも下記一般式 (I) で示される構造単位および不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーから誘導される構造単位を含有することを特徴とするカチオン交換体またはキレート形成体。



(I)

(一般式 (I) 中、A は、炭素数 3~8 のアルキレン基または炭素数 4~9 のアルコキシメチレン基、L は、 $\text{SO}_3^- \text{X}^+$ (但し X^+ は SO_3^- 基に配位した対イオンを表す) 又はキレート形成官能基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

上記のカチオン交換体またはキレート形成体は、耐熱性に優れ、化学的安定性に優れて樹脂からの溶出が少なく、反応速度に優れている。

参考情報

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載された PCT 加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GU	グアム	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CJ	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明 細 書

カチオン交換体またはキレート形成体およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、カチオン交換体またはキレート形成体およびその製造方法に関するものである。本発明のカチオン交換体は、耐熱性などに優れた新規な構造を有し、本発明のキレート形成体は、キレート形成能および耐熱性などに優れた新規な構造を有する。

10

背景技術

一般的に、カチオン交換樹脂は、化学的安定性、強度および製造価格の観点から、スチレンージビニルベンゼン共重合体を種々の濃度の硫酸および／または三酸化イオウでスルホン化して製造される。その他、アクリル酸誘導体樹脂
15 の末端にスルホン酸基を導入したカチオン交換樹脂も知られているが、このカチオン交換樹脂は化学的安定性に劣る。

アメリカ特許第3,944,507号明細書には、上記以外の例として、メチレン鎖（ベンゼンスルホン酸構造）を介したカチオン交換体が報告されているが、このカチオン交換体は、耐熱性の点で満足し得ない。また、耐熱性の改良のため、ベンゼン環にハロゲン原子を導入したカチオン交換体が報告されているが、この
20 カチオン交換体は、塩素化物イオン、臭素化物イオンのハロゲン化物イオンが漏洩し易いため、商業的には生産・使用されていない。

一方、キレート形成体（樹脂）は、架橋重合体に金属イオンとキレートを形成する官能基を導入した機能樹脂であり、キレート形成官能基の種類に従って

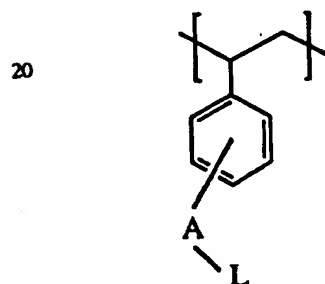
数多くのキレート樹脂が提案されている。代表的なキレート形成官能基としては、イミノジ酢酸基 ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$)、ポリアミン基 ($-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\cdot\text{H}$) 等が挙げられる。そして、例えば、上記のイミノジ酢酸型キレート樹脂は、通常、ハロゲン化メチルスチレンを含む架橋重合体のハロゲンをイミノジ酢酸基に変換して製造される。

しかしながら、キレート樹脂に関する従来の提案の大部分は、キレート形成官能基の改良に向けられており、架橋重合体とキレート形成官能基と間の構造については十分な提案はなされていない様である。

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、耐熱性に優れ、重合体からの溶出が少なく、反応速度に優れたカチオン交換体およびその製造方法を提供することにある。そして、本発明の他の目的は、キレート形成能および耐熱性などに優れた新規な構造のキレート形成体およびその製造方法を提供することにある。

15 発明の開示

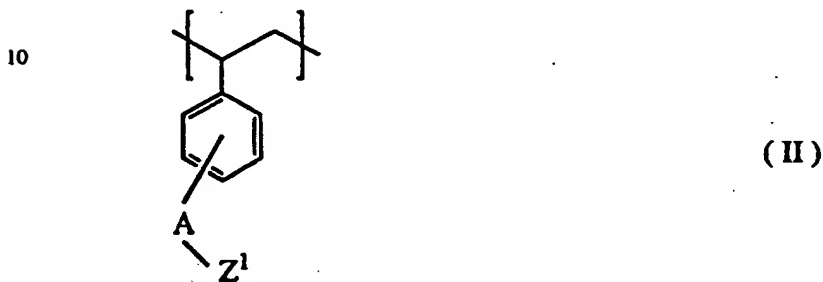
本発明の目的は、少なくとも下記一般式 (I) で示される構造単位および不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーから誘導される構造単位を含有することを特徴とするカチオン交換体またはキレート形成体によって達成される。



(I)

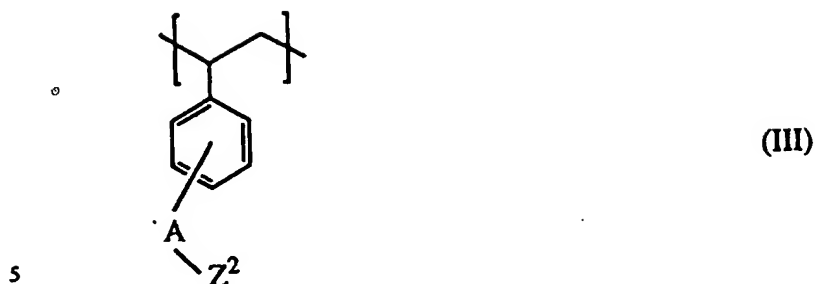
(一般式 (I) 中、A は、炭素数 3~8 のアルキレン基または炭素数 4~9 のアルコキシメチレン基、L は、 $\text{SO}_3^- \text{X}^+$ (但し X^+ は SO_3^- 基に配位した対イオンを表す) 又はキレート形成官能基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

- 5 また、本発明の他の目的は、少なくとも下記一般式 (II) で示される構造単位の前駆モノマーと不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーとを重合開始剤の存在下に懸濁重合し、必要に応じ、得られた球状架橋重合体にカチオン交換基を導入することを特徴とするカチオン交換体の製造方法によって達成される。



- 15 (一般式 (II) 中、A は、前記一般式 (I) におけるのと同義であり、 Z^1 は、塩素、臭素、ヨウ素、水酸基、トシル基 (トルエンスルホン酸基)、チオール基またはスルホン酸基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

- 20 また、本発明の更に他の目的は、下記一般式 (III) で示される構造単位の前駆モノマーと不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーとを重合開始剤の存在下に懸濁重合し、得られた球状架橋重合体にキレート形成官能基を導入することを特徴とするキレート形成体の製造方法によって達成される。



(一般式 (III) 中、A は、前記一般式 (I) におけるのと同義であり、Z² は、塩素、臭素、ヨウ素または水酸基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

10 以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明のカチオン交換体またはキレート形成体について説明する。

本発明のカチオン交換体またはキレート形成体は、少なくとも前記一般式 (I) で示される構造単位および不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーから誘導される構造単位を含有する。

15 そして、L が SO₃⁻ X⁺ (但し X⁺ は SO₃⁻ 基に配位した対イオンを表す) の場合はカチオン交換体であり、L がキレート形成官能基の場合はキレート形成体 (樹脂) である。

キレート形成官能基としての L は、特に制限されず、従来公知のキレート樹脂における官能基を制限なく利用することが出来る。代表的な L としては、イ
20 ミノジ酢酸基 (−N(CH₂COO⁻)₂)、ポリアミン基 (−NH(CH₂CH₂NH)_n・H) の他、ジメチルグリシン (ジメチルアミノ酢酸) 基 (−N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻) 等が挙げられる。特に、これらのキレート形成官能基は、例えば、特表平 4-500223 号公報に記載のアミノメチルホスホン基などに比し、構造が比較的簡単であり、コスト的に有利であり、しかも、比較的簡単な分子構造で

あるが故にベンゼン環の影響を受け易いため、本発明における後述するスペーサー (A) による効果が大きい。

上記の他、キレート形成官能基としては、アミノリン酸基およびホスホン酸基が挙げられる。アミノリン酸型キレート樹脂は、例えば、電解法苛性ソーダ
5 用原料中に含まれる塩水の精製に好適に使用され、塩水中の不純物であるカルシウムやストロンチウムを効率的に除去し得る。これに対し、ホスホン酸型キレート樹脂は、多種類の金属イオンに対して高い吸着性を示す。そして、1価または2価の金属イオンに比し、3価または4価の金属イオンに対する選択性が大きい。斯かる性質により、ホスホン酸型キレート樹脂は、亜鉛やニッケル電気
10 メッキ溶液中の鉄イオンの選択的除去、ウランイオン、希土類元素イオンの分離・濃縮に好適に使用される。

一般式 (I) 中、A は、炭素数3~8のアルキレン基または炭素数4~9のアルコキシメチレン基を表す。炭素数3~8のアルキレン基の具体例としては、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基などが挙げられ、炭素数4~9のアルコキシメチレン基の具体例としては、ブトキシメチレン基、ペントキシメチレン基などが挙げられる。炭素数3~8のアルキレン基は、上記の様な直鎖状アルキレン基の他、イソプロピル基、t-ブチル基などの分岐状アルキレン基であってもよい。Aがアルキレン基の場合は、炭素数3~8の直鎖状アルキレン基が好ましく、炭素数3~6の直鎖状アルキレン基が更に好ましい。また、Aがアルコキシメチレン基の場合は炭素数5~7が好ましい。
20

ところで、特表平4-500223号公報には、架橋重合体に官能性基として一般式： $-(CHR^1)_m-NR^2-CH_2-PO_3R^3R^4$ を備え、 R^1 が水素を含み且つmが1~12であるアミノメチルホスホン型キレート樹脂の製造方法が提案されている。しかしながら、上記の公報に具体的に記載されたキレート樹脂、例え

ば全ての実施例 1~27 に記載されたキレート樹脂は、前記の一般式 (I) における m が 1 であるクロロメチル化架橋重合体にアミノメチルホスホン基を導入したキレート樹脂である。

本発明において、A が前記の定義を満足しない場合、カチオン交換体およびキレート形成体の何れの場合にも次の様な問題がある。

＜A がメチレン基またはエチレン基の様に短鎖の場合＞

(1) カチオン交換基 (SO_3^- 基) は、短鎖を通じてベンゼン環の影響を受け、その結果、十分な耐熱性が得られず、しかも、酸性度が低下する。酸性度の低下については、ベンゼンスルホン酸よりもアルキルスルホン酸の方が酸性度が高く、また、安息香酸よりも脂肪族カルボン酸の方が酸性度が高いと言う事実からも十分予想される。

(2) キレート形成官能基は、その自由運動が制限されてキレート形成能の十分な改良が発揮されず、また、キレート形成官能基は、短鎖を通じてベンゼン環の影響を受け、その結果、十分な耐熱性が得られない。

15 ＜A がノニレン基の様に長鎖の場合＞

(1) カチオン交換体の分子量が大きくなり、その結果、単位重量当たりのイオン交換容量が低下する。

(2) キレート形成能の改良の点からは有利であるが、キレート樹脂の分子量が大きくなり、その結果、単位重量当たりのキレート形成能が低下する。

20 本発明において、前記の A は、製造上、スチレン残基の m-位または p-位に導入されることが好ましい。o-位に導入された場合でも、ベンゼン環と置換基 (SO_3^- 基またはキレート形成官能基としての L) との立体的な影響は少ないと考えられるが、架橋剤との共重合の際の立体障害を考慮した場合、A は、m-位または p-位に導入することが好ましい。

ベンゼン環の置換基であるアルキル基としては、メチル基、エチル基などが挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素が挙げられる。

不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ポリビニルベンゼン、アルキルジビニルベンゼン、ジアルキルジビニルベンゼン、エチレングリコール（ポリ）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレンビス（メタ）アクリルアミド等が挙げられるが、これらの中ではジビニルベンゼンが好ましい。

本発明のカチオン交換体またはキレート形成体において、前記一般式 (I) で示される構造単位および不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーから誘導される構造単位の割合は、特に制限されない。しかしながら、前記一般式 (I) で示される構造単位の割合が少な過ぎる場合は単位重量当たりのイオン交換容量またはキレート形成能（交換容量）が低下し、不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーから誘導される構造単位の割合が少な過ぎる場合は高膨潤性となって単位体積当たりのイオン交換容量またはキレート形成能（交換容量）が低下する。従って、上記の各構造単位の比率は、イオン交換容量、キレート形成能（交換容量）、膨潤性、強度などを勘案して適宜選択される。

しかしながら、カチオン交換体またはキレート形成体を構成する全構造単位（前駆全モノマー）中、前記一般式 (I) で示される構造単位（前駆モノマー）の割合は、通常5～99モル%、好ましくは50～99モル%の範囲とされ、不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーから誘導される構造単位（前駆モノマー）の割合は、通常0.1～50モル%、好ましくは0.2～25モル%の範囲とされる。

本発明のカチオン交換体の有する重量当たりの中性塩分解容量は、通常1.0～6.0meq/g、好ましくは1.0～5.5meq/gの範囲であり、体積当たりのイオン交換容量は、水分含有率により異なるが、通常0.1～2.1meq/mlの範囲であ

る。ここに、 meq/g とは乾燥樹脂重量当たりのミリ当量を表わし、 meq/ml とは含水樹脂体積当たりのミリ当量を表わす。

また、本発明のキレート樹脂の有する重量当たりの交換容量は、通常 $1.0 \sim 6.0 \text{ meq/g}$ 、好ましくは $1.0 \sim 5.5 \text{ meq/g}$ の範囲であり、体積当たりの交換容量
5 は、水分含有率により異なるが、通常 $0.1 \sim 2.1 \text{ meq/ml}$ の範囲である。ここに、 meq/g とは乾燥樹脂重量当たりのミリ当量を表わし、 meq/ml とは含水樹脂体積当たりのミリ当量を表わす。

次に、本発明のカチオン交換体の製造方法について説明する。本発明のカチオン交換体は、少なくとも前記一般式 (II) で示される構造単位の前駆モノマー
10 と不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーとを重合開始剤の存在下に懸濁重合し、必要に応じ、得られた球状架橋重合体にカチオン交換基を導入することによって製造することが出来る。

前記一般式 (II) で示される構造単位は、前記一般式 (I) で示される構造単位 (但し L が SO_3^- 、 X^- の場合) の前駆体である。前記一般式 (II) において、
15 A は、前記一般式 (I) におけるのと同義であり、 Z' は、塩素、臭素、ヨウ素、水酸基、トシル基 (トルエンスルホン酸基)、チオール基またはスルホン酸基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。そして、上記のカチオン交換基の導入は、 Z' がスルホン酸基以外の置換基の場合に必要となる。

20 A がアルキレン基である前記一般式 (II) で示される構造単位の前駆モノマー (アルキルスパーサー型モノマー) は、例えば次の方法によって合成することが出来る。すなわち、ハロゲン化スチレン (クロロスチレン、ブロムスチレン等)、クロロメチルスチレン (m 及び p 体の混合物であってもよい) 又はビニルフェネチルハライドと金属マグネシウムとの反応によってグリニャール試薬を得、1、

ω -ジハロゲノアルカンとカップリングさせる。

上記のカップリング反応の際、反応を効率的に行うため、ハロゲン化銅（塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅）、 Li_2CuCl_4 、アミン等の触媒を使用することが出来る。また、アルキルスパーサー型モノマーは、 ω -ハロゲノアルキルベンゼン
5 誘導体をアセチル化した後、ビニル基を導入する方法などによっても合成することが出来る。

Aがアルコキシメチレン基である前記一般式 (II) で示される構造単位の前駆モノマー（エーテルスパーサー型モノマー）は、例えば次の方法によって合成することが出来る。すなわち、ビニルベンジルアルコールと1, ω -ジハロゲノ
10 アルカンとの反応により、ハロゲノアルコキシメチルスチレン誘導体に変換する方法によって合成することが出来る。

懸濁重合は、前記一般式 (II) で示される構造単位の前駆モノマーと不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーと含有する懸濁溶液について行われるが、この際、本発明のカチオン交換体の機能を低減させない範囲において、必要に応じ、
15 第3のモノマー成分を共重合成分として併用してもよい。

上記の共重合成分としては、例えば、スチレン、アルキルスチレン、ポリアルキルスチレン、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸、アクリロニトリル等が挙げられ、その使用量は、上記の必須のモノマーの合計量に対し、通常50モル%以下、好ましくは20モル%以下とされる。また、前記一般式 (II)
20 で示される構造単位の前駆モノマーを合成する際に副生するビスビニルフェニルエタン、ビスビニルベンジルエーテル、ビスビニルフェニルブタン等も架橋剤として使用することが出来る。

懸濁重合は、水/油型または油/水型の公知の懸濁重合を採用することが出来る。この際、浴比は1対2から1対6の範囲となる様に調整するのが好ましい。

重合開始剤としては、過酸化物系、アゾ系などの任意の重合開始剤を使用することが出来る。具体的には、過酸化ベンゾイル(BPO)、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤、アゾイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系

5 重合開始剤が挙げられる。

重合開始剤の使用量は、全モノマー量に対し、通常0.1~3重量%である。重合温度は、重合開始剤の半減期温度、含有率、モノマーの重合性などにより異なるが、通常40℃~150℃、好ましくは50℃~100℃の範囲とされる。重合時間は、通常1~30時間、好ましくは1~15時間である。

10 懸濁重合においては、必要に応じ、各種の溶媒を添加していてもよい。添加する溶媒の種類や量などにより、得られる架橋共重合体粒子の物理構造が異なり、従って、使用する溶媒を制御することにより、目的とする架橋共重合体粒子を得ることが出来る。すなわち、ゲル型またはポーラス型の架橋共重合体粒子を得ることが出来る。

15 例えば、一般式(II)で示される構造単位の前駆モノマーに対して貧溶媒であるトルエン、ヘキサン、イソオクタン、2-エチルヘキサノール等の有機溶媒を添加して懸濁重合を行った場合は、懸濁重合系内における上記モノマーの含有率によっても異なるが、多孔性構造を架橋共重合体粒子が得られる。一方、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の良溶媒を添加した場合には、膨潤性

20 の架橋共重合体粒子が得られる。その他、溶媒として、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン等を添加することも出来る。斯かる溶媒の添加量は、全モノマーの合計量に対し、通常200重量%以下とされる。

得られる架橋重合体粒子の粒径は、カチオン交換体の用途によって多少異なる。例えば、イオン交換樹脂として使用する場合は、平均粒子径として、通常

50 μ m から 2mm の範囲である。触媒用樹脂として使用する場合は、平均粒子径として、通常 20 μ m から 1mm の範囲である。

本発明の製造方法において、一般式 (II) における Z' がスルホン酸基以外の置換基の場合は、公知の方法（スルホン化反応）に従ってカチオン交換基（一般式 (II) におけるスルホン酸基）を導入する。斯かるスルホン化反応としては、例えば、 Z' がハロゲン原子の場合は次の方法などがある。

(1) チオ尿素でイソチウロニウム塩とした後、過酸化水素などで酸化してスルホン酸基に変換する方法

(2) $\text{EtOCS}_2 \text{ K}$ でジチオ炭酸- O -エチルエステルとした後、酸化してスルホン酸基とする方法

(3) $\text{CH}_3 \text{ COSH}$ で酢酸チオエステルとした後、酸化してスルホン酸基に変換する方法

(4) 亜硫酸ナトリウムを反応させてスルホン酸基を導入する Z' がチオール基の場合は、酸化してスルホン酸基に変換することも可能である。

そして、上記の反応においては、架橋重合体粒子を膨潤させるため、通常、反応系に溶媒を添加する。溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、トルエン、ヘキサン等の炭化水素類、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等の塩素系炭化水素類、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、その他、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が使用される。反応温度は、反応様式、官能基および溶媒の種類などにより異なるが、通常 20~130 $^{\circ}\text{C}$ の範囲とされる。

本発明のカチオン交換体は、前記の懸濁重合により球状として得られるが、その後の粉碎により粉末状にすることも出来る。更に、溶液重合法によって製造することにより、塊状、繊維状、膜状などの種々の形状にすることも出来る。

また、本発明のカチオン交換体は、前述のモノマー法以外に、クロロメチル架橋共重合体を原料として使用し、高分子修飾法によって置換基 A を導入する方法によって製造することも出来る。具体的には、クロロメチル架橋ポリスチレンに $n\text{-BuLi}$ 等の試薬を作用させてビニルベンジルアニオンを生成させ、
5 $1,\omega$ -ジハロゲノアルカンとの反応によりアルキルスペーサー型架橋共重合体を得る方法が挙げられる。スルホン酸基の導入は、前記と同様に行うことが出来る。しかしながら、得られるカチオン交換体のイオン交換容量が高いと言う観点から、前述のモノマー法が好ましい。

次に、本発明のキレート形成体の製造方法について説明する。本発明のキレート形成体は、前記一般式 (III) で示される構造単位の前駆モノマーと不飽和炭
10 化水素基含有架橋性モノマーとを重合開始剤の存在下に懸濁重合し、得られた球状架橋重合体にキレート形成官能基を導入することによって製造することが出来る。前記一般式 (III) で示される構造単位の前駆モノマーは、前記一般式 (I) で示される構造単位（但し L がキレート形成官能基の場合）の前駆体である。
15 前記一般式 (III) において、A は、前記一般式 (I) におけるのと同義であり、 Z' は、塩素、臭素、ヨウ素または水酸基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

上記のキレート形成体の製造方法においては、前述のカチオン交換体の製造方法において説明したモノマー法および高分子修飾法が採用される。そして、カ
20 チオン交換基の代わりにキレート形成官能基の導入を行なうことを除き、同一条件を採用することが出来る。すなわち、モノマー法においては、前述のカチオン交換体の製造方法の場合と全く同様に懸濁重合までの操作行なって架橋重合体粒子を得ることが出来る。この場合、架橋重合体粒子の粒径は、平均粒子径として、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ から 2mm の範囲とされる。

球状架橋重合体へのキレート形成官能基の導入は、従来公知の方法に従って行う行うことが出来る。例えば、 Z^+ がハロゲン原子の場合は、ジメチルグリシンエステルを反応させた後に加水分解を行うことにより、ジメチルグリシン型キレート樹脂を得ることが出来、また、同様に、イミノジ酢酸エステルを反応
5 させた後に加水分解を行うことにより、イミノジ酢酸型キレート樹脂を得ることが出来る。 Z^+ が水酸基の場合の場合も、同様に公知の反応に従い、球状架橋重合体に各種のキレート形成官能基を導入することが出来る。

そして、上記の反応においては、架橋重合体粒子を膨潤させるため、通常、反応系に溶媒を添加する。溶媒としては、前述のスルホン化反応の場合における
10 のと同様の溶媒を使用することが出来る。反応温度は、反応様式、官能基および溶媒の種類などにより異なるが、通常20～130℃の範囲とされる。

高分子修飾法を採用した場合も、キレート形成官能基の導入は、上記と同様に行なうことが出来る。高分子修飾法よりもモノマー法が好ましいという点は、カチオン交換体の場合と同じである。

15 本発明のキレート形成体は、前記の懸濁重合により球状として得られるが、その後の粉碎により粉末状にすることも出来る。更に、溶液重合法によって製造することにより、塊状、繊維状、膜状などの種々の形状にすることも出来る。

以上説明した本発明によれば、新規な構造のカチオン交換体またはキレート形成体が提供される。

20 そして、本発明のカチオン交換体は、各種の用途に使用することが出来る。一般的な用途としては、例えば、汎用水処理（硬水軟化、純水製造、金属回収分離、アミノ酸精製）の他、糖液の分離・精製、医薬の精製、鉄などのコロイダル物質の吸着除去、脱水剤、弱酸性物質の分離・精製が挙げられる。その他の用途としては、クロマト担体、膜材料、触媒用担体、相間移動触媒、酵素、細

胞、菌体固定化用担体などの種々の吸着剤が挙げられる。特に、本発明のカチオン交換体は、耐熱性に優れるため、高温での使用、例えば触媒としての使用に特に有利である。

しかも、本発明のカチオン交換体は、後述の実施例から明らかな様に、カチオン交換体の欠点である樹脂からの溶出が小さく、従って、異臭も殆どないという利点がある。

一方、本発明のキレート形成体は、キレート形成官能基の選択により、幅広く各種の金属イオンの補足に使用することが出来る。

しかも、本発明のキレート形成体は、キレート形成能および耐熱性などに優れる他、樹脂からの溶出が小さく、従って、異臭も殆どないという利点がある。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

15

実施例1（カチオン交換体）

<4-ブロモブチルスチレンの合成>

窒素ガス導入管、ジムロー冷却管、枝付き等圧滴下ロート及び攪拌羽根を備えた1Lのフラスコに金属Mg44gとテトラヒドロフラン（THF）360gを入れ、内温を36℃に設定した。このフラスコにp-クロロスチレン251gのTHF溶液350mlを内温が40℃以上にならない様に2時間かけて滴下し、p-クロロスチレンのグリニャール溶液を調製した。一方、1、4-ジブロモブタン1060g、THF400ml、Li₂ CuCl₂ 7.5gの混合溶液を調製した。

上記のジブロモブタン溶液中に内温が40℃以上にならない様に2時間かけて

前記のグリニャール溶液を滴下した。滴下終了後、2時間攪拌して反応を完結させた。反応溶液を水に投入した後に分液した。有機相を取り出し、減圧下でTHFを留去した。更に、真空蒸留により、目的物である4-ブロモブチルスチレン（わずかに黄色味を帯びた透明液体、bp.130℃/0.5mmHg）を回収した。

5 < 4-ブロモブチルスチレン架橋共重合体の合成 >

窒素ガス導入管、攪拌羽根および冷却管を備えた500mlのフラスコに脱塩水200mlと2重量%ポリビニルアルコール水溶液50mlを加え、窒素を導入して溶存酸素を除去した。一方、4-ブロモブチルスチレン48.0g、ジビニルベンゼン1.08g（純度100重量%）及びAIBN0.4gを溶解してモノマー溶液を調製し、上記と同様に溶存酸素を除去した。

得られたモノマー溶液を上記のフラスコに入れ、150rpmで攪拌し、懸濁液を調製した。室温で30分攪拌後、70℃に昇温して18時間攪拌して懸濁重合を行って淡黄色透明球状重合体を得た。次いで、得られた重合体を取り出して水洗し、更に、メタノールで3回洗浄した。重合収率は93重量%であり、重合体の仕込み架橋度は4モル%であった。

15 < 4-ブロモブチルスチレン架橋共重合体のスルホン化 >

攪拌羽根と冷却管を備えた500mlのフラスコに上記の重合体25gを入れ、エタノール150mlを加えて室温で攪拌した。次いで、チオ尿素22gを加えて70℃で8時間反応を行った。反応後、反応物を取り出して水洗した後、30重量%の過酸化水素水100mlを加え、攪拌下、50℃で6時間反応を行ってカチオン交換樹脂を得た。このカチオン交換樹脂の一般性能の測定結果は、表1に示す通りであった。

表 1

中性塩分解容量	3.38 meq/g
中性塩分解容量	1.35 meq/ml
含水率	51.2 重量%

5

実施例 2 (カチオン交換体)

< 4-ブロモプトキシメチルスチレンの合成 >

10 攪拌羽根と冷却管を備えた300mlのフラスコに水酸化ナトリウム20g (0.5mol) と水20mlを加え、攪拌して均一溶液とした。溶液温度を室温に戻した後、ヒドロキシメチルスチレン (m-体およびp-体の混合物) 13.42g (0.1mol)、1,4-ジブロモブタン32.39g (0.15mol)、テトラブチルアンモニウムブロマイド 3.22g (0.01mol) をトルエン100mlに溶解し、上記のフラスコに入れた。このフラスコ内の混合溶液を攪拌しながら 40℃で6時間反応させた。

15 反応後、有機相を分離して水洗した。この有機相に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、トルエンを減圧下で留去して得た溶液を DPPH (ジフェニルピクリル-2-ヒドラジル) の存在下で真空蒸留し、無色透明溶液 (b.p.112~117℃/0.6mmHg) を得た。得られた溶液は、NMRによって構造を確認した。4-ブロモプトキシメチルスチレンの収量は15.0g、収率は56重量%であった。

20 < 4-ブロモプトキシメチルスチレン架橋共重合体の合成 >

実施例1において、上記の4-ブロモプトキシメチルスチレンを使用した以外は、実施例1と同様に操作し、4-ブロモプトキシメチルスチレン架橋共重合体を得た。

< 4-ブロモプトキシメチルスチレン架橋共重合体のスルホン化 >

実施例1において、上記の4-ブロモブトキシメチルスチレン架橋共重合体を使用し、そして、チオ尿素の代わりにEtOCS₂ K27gを使用をジチオ炭酸-O-エチルエステルを中間として得た以外は、実施例1と同様に操作し、カチオン交換樹脂を得た。このカチオン交換樹脂の一般性能の測定結果は、表2に示す通りであった。

表2

中性塩分解容量	3. 18 meq / g
中性塩分解容量	1. 10 meq / ml
含水率	52. 7 重量%

<カチオン交換樹脂の耐熱試験>

実施例1で得られたカチオン交換樹脂に当該樹脂量の10倍量の4重量%塩化ナトリウム水溶液を通液し、対イオンをNa形とし、その所定量を秤量した。そして、500mlの2N-塩酸水溶液を通液してH形に再生し、体積を測定した。そして、この再生形の樹脂をガラス製オートクレーブ管に入れ、H形の樹脂の体積の0.8倍量の脱塩水を加えた。そして、容器内の溶存酸素を除去するために50℃に加温した状態で窒素ガスを60分通じた。このオートクレーブ管をオイルバスに浸し、150℃で30日間静置した。その後、念の為、2N-塩酸水溶液500mlでH型に再生し、樹脂の体積を測定した。更に、樹脂量の5倍量の4重量%塩化ナトリウム水溶液を通液し、対イオンX⁻をNa形に変換した。

そして、後述の計算式によって樹脂中のアルキレン鎖Aの残存率を求めた。計算式中の符号Aは中性塩分解容量 (meq/ml)、BはNa形の樹脂体積 (ml)を表す。結果を表3に示した。表3中の比較樹脂は、三菱化学社製カチオン交換樹脂

脂「ダイヤイオンSK-1B」(登録商標)である。

残存率(重量%) =

$[(\text{試験後の A} \times \text{試験後の B}) \div (\text{試験前の A} \times \text{試験前の B})] \times 100$

5 表3

	実施例1樹脂	比較樹脂
樹脂体積変化	70.2 → 68.9	70.7 → 66.5
中性塩分解容量変化	1.35 → 1.28	2.03 → 1.76
残存率(重量%)	93	82

10

実施例3(ジメチルグリシン型キレート樹脂)

<架橋共重合体へのキレート形成官能基の導入>

15 攪拌羽根と冷却管を備えた300mlのフラスコに実施例1と同様の方法で得た重合体(4-ブロモブチルスチレン架橋共重合体)10gを入れ、1,4-ジオキサン40mlを加えて室温で30分攪拌した。次いで、ジメチルグリシンエチルエステル20mlを加え、攪拌下、70℃で6時間エステル化反応を行った。次いで、反応物をガラスフィルターで濾過し、攪拌羽根と冷却管を備えた別のフラスコ

20 に移し、2N-NaOH水溶液150mlを加え、50℃で3時間反応させてエステルの加水分解を行い、ジメチルグリシン型キレート樹脂を得た。次いで、得られたキレート樹脂を取り出して水洗し、その一般的性能を測定した。その結果、交換容量は0.87meq/ml(2.39meq/g)、含水率は48.4重量%であった。

実施例4(ジメチルグリシン型キレート樹脂)

< 4-ブロモプロピルスチレン架橋重合体の合成 >

実施例1において、1, 4-ジブロモブタンの代わりに1,3-ジブロモプロパン687g (4.39モル) を使用した以外は、実施例1と同様に操作し、4-ブロモプロピルスチレン (淡黄色透明溶液、b.p118℃/0.2mmHg) を得た。更に、上記の4-ブロモプロピルスチレンを使用した以外は、実施例1と同様に操作し、仕込み架橋度5モル%の淡黄色透明球状重合体を得た。

< 架橋共重合体へのキレート形成官能基の導入 >

実施例3において、上記の合成で得られた重合体を使用した以外は、実施例3と同様に操作し、ジメチルグリシン型キレート樹脂を得た。得られたキレート樹脂の交換容量は0.96meq/ml (2.75meq/g)、含水率は49.2重量%であった。

実施例5 (ジメチルグリシン型キレート樹脂)

< 架橋共重合体へのキレート形成官能基の導入 >

実施例3において、実施例2と同様の方法で得た重合体 (4-ブロモブトキシメチルスチレン架橋共重合体) を使用した以外は、実施例3と同様に操作し、ジメチルグリシン型キレート樹脂を得た。得られたキレート樹脂の交換容量は0.74meq/ml (2.21meq/g)、含水率は55.3重量%であった。

実施例6 (イミノジ酢酸型キレート樹脂)

< 架橋共重合体へのキレート形成官能基の導入 >

20 攪拌羽根と冷却管を備えた300mlのフラスコに実施例4と同様に操作して得た4-ブロモプロピルスチレン架橋共重合体10gを入れ、1, 4-ジオキササン50mlを加えて室温で30分攪拌した。次いで、イミノジ酢酸エステル30gを加え、攪拌下、80℃で3時間エステル化反応を行った。次いで、反応物をガラスフィルターで濾過し、攪拌羽根と冷却管を備えた別のフラスコに移し、2N-NaOH水

溶液 150ml を加え、70℃で5時間反応させてエステル加水分解を行い、イミノ酢酸型キレート樹脂を得た。次いで、得られたキレート樹脂を取り出して水洗し、その一般的性能を測定した。その結果、交換容量は0.87meq/ml (2.39meq/g)、含水率は48.4重量%であった。

5 実施例7 (アミノリン酸型キレート樹脂)

<架橋共重合体へのキレート形成官能基の導入>

攪拌羽根と冷却管を備えた1Lのフラスコに、実施例1と同様の方法で得た重合体 (4-ブロモブチルスチレン架橋共重合体) 100g、トルエン300ml、エチレンジアミン120gを加え、70℃に昇温して6時間アミノ化反応させ、末端にアミノエチルアミノブチル基を有する架橋共重合体を得た。反応終了後、常温まで冷却し、上記のアミノ化架橋共重合体を濾別し、メタノールで洗浄した後にトルエンを除去した。

次いで、攪拌羽根と冷却管を備えた別のフラスコに、水切りした上記のアミノ化架橋共重合体100g、濃硫酸40ml、37重量%ホルムアルデヒド水溶液35ml、
15 亜リン酸46g及び脱塩水30mlを入れ100℃に昇温して5時間リン酸化反応を行ない、アミノリン酸型キレート樹脂を得た。得られた樹脂を脱塩水で洗浄した後、次のカルシウム交換容量の測定に供した。

<カルシウム交換容量の測定>

300mlの三角フラスコに50mM塩化カルシウムの200nMトリス塩酸緩衝溶液 (pH8.0) を調製した。一方、2N-NaOH水溶液にアミノリン酸型キレート
20 樹脂を浸漬し、脱塩水で洗浄した後、5.0mlを正確に採取した。次いで、上記の緩衝溶液に水切りした上記の樹脂を入れ、室温で20時間振とう後、5mlの上澄液を採取し、10mMエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムで滴定し、残存カルシウム量からカルシウム交換容量を求めた。上記のアミノ化架橋共重合体のカ

ルシウム交換容量は1.17meq/ml-樹脂であった。

実施例8 (ホスホン酸型キレート樹脂)

<4-クロロブチルスチレンの合成>

窒素ガス導入管、ジムロー冷却管、枝付き等圧滴下ロート及び攪拌羽根を備えた3Lのフラスコに金属Mg134gを入れた後、内温を31℃に設定し、クロロスチレン554g、THF739g及びトルエン1133gの溶液を2時間かけて滴下し、クロロスチレンのグリニャール試薬を得た。

別に準備した5Lの反応容器に、塩化第二銅12g、THF150g及び4-ブロモ-1-クロロブタン1345gを入れ、内温を25℃に設定した。

次いで、上記の反応容器に前記のグリニャール試薬を内温が30℃になる様に3時間かけて滴下した。滴下終了後、30℃で3時間攪拌し反応を終了した。反応液を水に投入した後に分液した。有機相を取り出し、減圧下でTHF、トルエン及び残余の4-ブロモ-1-クロロブタンを留去し、目的物の4-クロロブチルスチレンを得た。

<4-クロロブチルスチレン架橋共重合体の合成>

窒素ガス導入管と冷却管を備えた500mlのフラスコに、脱塩水500ml、ポリビニルアルコール2g、無水硫酸ナトリウム40gを加え、窒素を導入して溶存酸素を除去した。一方、4-クロロブチルスチレン25.8mlとジビニルベンゼン4.2ml(純度55重量%)とを混合した後、2-エチルヘキシルアルコール30mlとAIBN0.5gを加えてモノマー溶液を調製し、上記と同様に溶存酸素を除去した。

得られたモノマー溶液を上記のフラスコに入れ、150rpmで攪拌し、懸濁液を調製した。室温で30分攪拌後、70℃に昇温して6時間攪拌した後、更に100℃で2時間攪拌して懸濁重合を行った。次いで、得られた重合体を取り出して熱水で3回洗浄した後、メタノール中に1日浸漬した。その後、濾別して風乾燥し、

更に、40℃で24時間真空乾燥した。重合体の仕込み架橋度は10モル%であった。

<架橋共重合体へのキレート形成官能基の導入>

攪拌羽根と冷却管を備えた300mlのフラスコに、2.25gの AlCl_3 と5mlの PCl_5 を加え、80℃で24時間還流条件下に反応を行なった。反応終了後、反応物を氷水浴中に投入して未反応物を分解し、ホスホン酸型キレート樹脂を得た。得られたキレート樹脂を2N-NaOH水溶液に一晩浸漬した後、1N-HCl水溶液での置換を数回行なった。そして、脱塩水で洗液が中性になるまで洗浄した後に風乾した。その後、次の方法により、リン含有率および陽イオン交換容量を測定し、その結果を表4に示す。測定には真空乾燥したキレート樹脂を使用した。

<リン含有率の測定方法>

ケルダールフラスコにキレート樹脂0.05gを入れ、濃硝酸5mlを加え、褐色の蒸気が白色になるまで突沸に注意しながら弱火にて加熱した後に放冷した。その後、60℃の過塩素酸5mlを加え、弱火ないしは中火で樹脂が分解するまで加熱した。そして、更に、2~3時間加熱した後に放冷し、フラスコ内の溶液を100mlのメスフラスコに入れ、脱塩水で標線まで希釈した。

次いで、50mlのメスフラスコに上記の溶液5mlを採取し、フェノールフタレイン1滴を加え、微紅色を呈するまで希アンモニア水溶液5mlを添加した。その後、5N-硝酸水溶液、0.25重量%メタバナジン酸アンモニウム水溶液5ml、5重量%モリブデン酸アンモニウム水溶液5mlを順次に添加し、脱塩水で標線まで希釈した。

次いで、可視紫外分光光度計により、上記の溶液の440nmにおける吸光度を測定した後、1000ppmリン標準液から同様に調製した検量線を使用し、次の式に基づきリン含有量を算出した。

リン含有量 (重量%) = $A \times B \times C \times 100$

A : 検量線から求めた測定溶液中のリン含有量 (mg)

B : 試料溶液の全量 (ml) / 比色法に使用した試料溶液の量 (ml)

C : 0.001 / 測定に使用した樹脂の重量 (g)

5

<陽イオン交換容量の測定>

H型樹脂0.25gに0.1N - NaOH - 1M - NaCl150mlを加え、30℃で48時間振とうした。そして、振とう後の上澄液10ml中のNaOH量をファクター既知の0.1N - HCl水溶液で中和滴定し、次の式に基づきイオン交換容量を算出し

10 た。指示薬にはメチルオレンジを使用した。

陽イオン交換容量 (meq/g) = $0.1 \times f \times (B - A) \times (V/v) \times (1/w)$

A : 試料の中和に要した0.1N - HCl水溶液の滴定量 (ml)

B : ブランクテストに要した0.1N - HCl水溶液の滴定量 (ml)

f : 0.1N - HCl水溶液のファクター

15 V : 試料溶液の全量 (ml)

v : 滴定に使用した試料溶液の量 (ml)

W : 滴定に使用した樹脂の量 (g)

実施例9~11

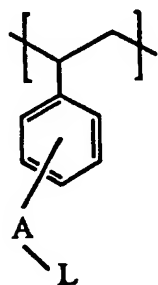
実施例8において、ホスホン酸化反応の試薬および触媒を表4に示す様に変更
20 した以外は、実施例8と同様に操作してホスホン酸型キレート樹脂を得、そのリン含有率および陽イオン交換容量を測定し、結果を表4に示す。

表 4

	試薬	触媒	リン含有率 (重量%)	陽イオン交換容量 (meq/g)
実施例 8	PCl_3	AlCl_3	2.71	3.90
実施例 9	PCl_3	AlBr_3	4.16	5.80
実施例 10	PBr_3	AlCl_3	4.56	8.04
実施例 11	PBr_3	AlBr_3	4.41	未測定

請求の範囲

1. 少なくとも下記一般式 (I) で示される構造単位および不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーから誘導される構造単位を含有することを特徴とするカチオン交換体またはキレート形成体。



(I)

10

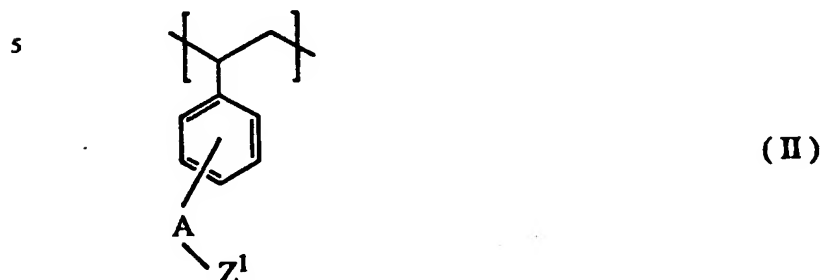
- (一般式 (I) 中、A は、炭素数 3~8 のアルキレン基または炭素数 4~9 のアルコキシメチレン基、L は、 $\text{SO}_3^- \text{X}^+$ (但し X^+ は SO_3^- 基に配位した対イオンを表す) 又はキレート形成官能基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

15

2. 一般式 (I) 中の A が炭素数 3~8 の直鎖状アルキレン基である請求の範囲 1 に記載のカチオン交換体またはキレート形成体。
3. 一般式 (I) 中の A が炭素数 5~7 のアルコキシメチレン基である請求の範囲 1 に記載のカチオン交換体またはキレート形成体。
4. 不飽和炭化水素基含有架橋性モノマーがジビニルベンゼンであり、全構造単位中、一般式 (I) で示される構造単位の割合が 5~99 モル%、ジビニルベンゼンから誘導される構造単位の割合が 0.1~50 モル%である請求の範囲 1~3 の何れかに記載のカチオン交換体またはキレート形成体。
5. 少なくとも下記一般式 (II) で示される構造単位の前駆モノマーと不飽和炭化

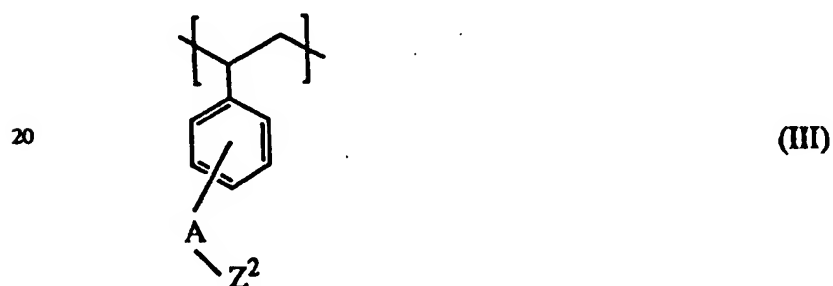
20

水素基含有架橋性モノマーとを重合開始剤の存在下に懸濁重合し、必要に応じ、得られた球状架橋重合体にカチオン交換基を導入することを特徴とする請求の範囲1に記載のカチオン交換体の製造方法。



- 10 (一般式 (II) 中、A は、前記一般式 (I) におけるのと同義であり、Z' は、塩素、臭素、ヨウ素、水酸基、トシル基 (トルエンスルホン酸基)、チオール基またはスルホン酸基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

6. 少なくとも下記一般式 (III) で示される構造単位の前駆モノマーと不飽和炭
- 15 化水素基含有架橋性モノマーとを重合開始剤の存在下に懸濁重合し、得られた球状架橋重合体にキレート形成官能基を導入することを特徴とする請求の範囲1に記載のキレート形成体の製造方法。



(一般式 (III) 中、A は、前記一般式 (I) におけるのと同義であり、Z² は、塩

素、臭素、ヨウ素または水酸基を表し、そして、ベンゼン環は、アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

5

10

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. C1 ⁶ C08F8/34, 212/14, 212/36, B01J39/20, 45/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. C1 ⁶ C08F8/00-8/50, 12/00-12/36, 112/00-112/36, 212/00-212/36, B01J39/00-49/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 58-80307, A (Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.), May 14, 1983 (14. 05. 83), Claim (Family: none)	1 - 6
A	JP, 58-32603, A (Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.), February 25, 1983 (25. 02. 83), Claim & US, A, 4500652	1 - 6
A	JP, 50-72886, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), October 31, 1973 (31. 10. 73), Claim (Family: none)	1 - 6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search October 21, 1997 (21. 10. 97)		Date of mailing of the international search report November 5, 1997 (05. 11. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F8/34, 212/14, 212/36, B01J39/20, 45/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F8/00-8/50, 12/00-12/36, 112/00-112/36,
212/00-212/36, B01J39/00-49/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 58-80307, A (三菱化成工業株式会社) 14. 5月. 1983 (14. 05. 83), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6
A	JP, 58-32603, A (三菱化成工業株式会社) 25. 2月. 1983 (25. 02. 83), 特許請求の範囲&US, A, 4500652	1-6
A	JP, 50-72886, A (三菱レイヨン株式会社) 31. 10月. 1973 (31. 10. 73), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21. 10. 97

国際調査報告の発送日 05.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

印

4J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457